

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C25D 11/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/17844 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. April 1998 (30.04.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/02465 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Oktober 1997 (23.10.97) (30) Prioritätsdaten: 196 43 555.2 24. Oktober 1996 (24.10.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN [DE/DE]; Mommsenstrasse 13, D-01069 Dresden (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WORCH, Hartmut [DE/DE]; Bernhardstrasse 27a, D-01069 Dresden (DE). THIEME, Michael [DE/DE]; Altrochwitz 5, D-01326 Dresden (DE). SCHARNWEBER, Dieter [DE/DE]; Bautzner Landstrasse 180, D-01324 Dresden (DE). RÖSSLER, Sophie [DE/DE]; Saalhausener Strasse 37, D-01159 Dresden (DE). STÖLZEL, Martina [DE/DE]; Zöllmener Ring 4a, D-01723 Kesselsdorf (DE). (74) Anwälte: UHLEMANN, Henry usw.; Postfach 27 01 39, D-01171 Dresden (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METALLIC OBJECT WITH A THIN POLYPHASE OXIDE COATING AND PROCESS FOR THE MANUFACTURE THEREOF (54) Bezeichnung: METALLISCHER GEGENSTAND MIT EINER DÜNNEN MEHRPHASIGEN OXIDSCHICHT SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a metallic object with a thin polyphase oxide coating and a process for the manufacture thereof. The oxide coating thus comprises a metallic oxide phase and at least another organic or inorganic constituent. The metallic object is made of valve metal such as aluminium, titanium, tantalum, zircon, niobium or its alloy, including metallic phases. Objects with such an oxide coating exhibit, in addition to advantageous chemical and physical properties, high biocompatibility and have multipurpose usage on account of their properties.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft einen metallischen Gegenstand mit einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Dabei besteht die Oxidschicht aus einer metallischen Oxidphase und mindestens einer weiteren organischen und/oder anorganischen Komponente. Der metallische Gegenstand besteht aus einem Ventilmaterial wie z.B. Aluminium, Titan, Tantal, Zirkonium, Niob oder dessen Legierung einschließlich intermetallischer Phasen. Gegenstände mit einer derartigen Oxidschicht weisen neben vorteilhaften chemischen und physikalischen Eigenschaften eine hohe Biokompatibilität auf und sind aufgrund ihrer Eigenschaften vielfältig einsetzbar.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Metallischer Gegenstand mit einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht sowie Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft einen metallischen Gegenstand mit einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Gegenstände mit einer derartigen Oxidschicht weisen neben vorteilhaften chemischen und physikalischen Eigenschaften eine hohe Biokompatibilität auf und sind aufgrund ihrer Eigenschaften vielfältig einsetzbar.

Bislang bekannte mehrphasige Oxidschichten auf metallischen Werkstoffen werden mit Verfahren erzeugt, die Interdiffusionsprozesse bei hohen Temperaturen ausnutzen oder über Auftragsverfahren mit wechselnder Schichtfolge (Flammspritzen, PVD-Verfahren) Mehrphasigkeit zu erreichen suchen. Auch aus der Sol-Gel-Technologie sind über Behandlungen bei hohen Temperaturen entsprechende Schichten herstellbar.

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß sie zumindest teilweise bei Prozeßbedingungen durchgeführt werden, die insbesondere aufgrund hoher Temperaturen den Einbau organischer Phasen unmöglich machen sowie bei anorganischen Phasen überwiegend zum Einbau wasserfreier Hochtemperaturmodifikationen führen.

Ein Verfahren zur Erzeugung von gegebenenfalls modifizierten Oxidkeramiksichten auf sperrschichtbildenden Metallen (Ventilmetalle; Ti, Al, Zr etc.) wird in EP 0545230 vorgestellt. Diese Oxidkeramiksichten werden durch eine plasmachemische anodische Oxidation in einem chloridfreien Elektrolytbad mit einem pH-Wert von 2 bis 8 Reaktion bei Temperaturen von -30 bis +15 °C durchgeführt. Bei diesem Verfahren kommt es zu keiner Legierungsbildung zwischen der Metalloxidphase und weiteren anorganischen Phasen. Aufgrund der am Ort der Oxidbildung lokal vorliegenden plasmachemischen Bedingungen werden eventuell vorliegende organische Substanzen vollständig zerstört.

Aus DE-OS 36 27 249 ist ein Verfahren bekannt, mit dessen Hilfe Konversionsschichten auf Titanoberflächen erzeugt werden, die aus hochmolekularen organischen Verbindungen und Tensiden bestehen. Diese Schichten sind durch eine sehr gute Haftfestigkeit gekennzeichnet, werden jedoch nicht über eine Legierungsbildung von Metalloxid und einer weiteren Phase realisiert. Die Beschichtung erfolgt außerdem bei Temperaturen von 40 - 80 °C, wodurch die Verwendung von Proteinen ausgeschlossen wird.

Aus EP 0232791 und EP 0237053 sind Verfahren bekannt, bei denen durch anodische Oxidation unter Funkenentladung in wäßrigen Elektrolyten eine in Oxiden enthaltene, resorbierbare Calciumphosphatkeramik auf Titan aufgebracht wird. Die dabei erzeugten

Schichten bestehen aber nicht aus Hydroxylapatit oder Fluorapatit, sondern aus Oxiden und stark resorbierbaren Calciumphosphaten. Mit der vollständigen Resorption der Calciumphosphatphasen geht dabei auch der bioaktive Charakter des Implantats verloren. Da auch hier die Oxidschichtbildung unter Funkenentladung erfolgt, werden eventuell vorliegende organische Substanzen vollständig zerstört.

In CA 2,073,781 A1 wird ein Verfahren vorgestellt, bei dem durch anodische Oxidation der eingesetzten Metalle (Titan) bzw. Legierungen (Ti- und Co-Basislegierungen) eine Oxidschicht gebildet und durch daran sich anschließender katodischer Polarisation Calciumphosphatphasen mit unterschiedlicher Kristallmodifikation auf der anodisch gebildeten Oxidschicht abgeschieden werden. Die auf diesem Wege erzeugten Schichten sollen mit biologisch aktiven Substanzen, wie zum Beispiel Kollagene, BMP (bone morphogenetic proteins) oder Antibiotika behandelt werden. Mit diesem Verfahren lassen sich die organischen Phasen nicht in die elektrochemisch gebildeten Oberflächenschichten einbauen.

Die WO 92/13984 beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung bioaktiver Schichten auf leitfähigen Substraten. In einer Elektrolysezelle ist eine inerte Anode und eine Elektrolytlösung enthalten, die aus einer wässrigen Lösung von Ionen der Keramik besteht und einen pH-Wert von weniger als 8 aufweist. Das aktivierte leitfähige Substrat wird in die Elektrolytlösung eingetaucht und das Potential zwischen Anode und leitfähigem Substrat so eingestellt, daß durch eine pH-Wert-Erhöhung an der Nahtstelle zwischen Elektrolytlösung und leitfähigem Substrat eine keramische Schicht auf dem leitfähigen Substrat abgeschieden wird. Nachteilig an der Lösung ist, daß die Schichtabscheidung nur auf der Oberfläche des Substrats erfolgt, so daß zum einen keine belastbare Verbindung zu dieser entstehen kann und die Schicht zum anderen biologisch vollständig resorbierbar ist.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Schaffung metallischer Gegenstände mit verbesserter Oberflächenbeschichtung durch Erzeugung dünner mehrphasiger Oxidschichten unter Prozeßbedingungen, die den Einbau organischer und/oder anorganischer Phasen ermöglichen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch einen metallischen Gegenstand mit einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht gelöst, wobei die Oxidschicht aus einer metallischen Oxidphase und mindestens einer weiteren organischen und/oder anorganischen Komponente besteht. Der metallische Gegenstand besteht aus einem Ventilmetal wie z.B.

Aluminium, Titan, Tantal, Zirkonium, Niob oder dessen Legierung einschließlich intermetallischer Phasen. Auf solchen Metallen bzw. Legierungen ausgebildete Oxidschichten weisen zumindest bei anodischer Polarisierung Ionenleitung auf und erlauben damit über anodische Polarisierung eine Variation der Oxidschichtdicke in weiten Grenzen.

Die Aufteilung des Oxidschichtwachstums auf die Phasengrenzen metallischer Substratwerkstoff/Oxid sowie Oxid/Umgebung kann dabei durch die Wahl der elektrochemischen Bedingungen kontrolliert werden. Auf diese Weise lassen sich zweischichtige Oxidschichten erzeugen, deren äußerer Schichtanteil anorganische und/oder organische Phasen enthalten kann, wobei über die Wahl der elektrochemischen Parameter Potential, Strom und Potentialänderungsgeschwindigkeit sowohl die Gesamtdicke der Oxidschicht als auch die Aufteilung der Gesamtdicke auf die beiden Schichtbestandteile kontrolliert werden kann. Dadurch wird es möglich, je nach der Teilchengröße der in die Oxidschicht zu integrierenden Phasen diese entweder vollständig zu integrieren bzw. einen definierten Integrationsgrad einzustellen.

Die organische Komponente besteht aus vorzugsweise aus Polymermaterialien wie z.B. Kollagen, S-Layer, Polycarbonat und Fullerenen und/oder aus Biomolekülen und/oder aus Oligomeren.

Die anorganische Komponente wird vorzugsweise von anorganischen Faserstrukturen oder Calciumphosphatphasen gebildet. Sie kann allein oder in Verbindung mit der organischen Komponente bzw. als Verbund mit der organischen Komponente in die Oxidphase des Metallwerkstoffes eingebaut sein.

Die organische und/oder anorganische Komponente ist erfindungsgemäß in die metallische Oxidphase so eingebaut, daß die mehrphasige Oxidschicht einer Legierung gleichkommt. Die organische Komponente kann über die mehrphasige Oxidschicht hinausreichen.

Erfindungsgemäß wird eine dünne mehrphasige Oxidschicht auf einem metallischem Substratwerkstoff so erzeugt, daß zunächst der metallischer Substratwerkstoff so in Kontakt mit den in die Oxidschicht zu integrierenden organischen und/oder anorganischen Phasen gebracht wird, daß diese an bzw. in unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche vorliegen.

Der Kontakt mit den in die Oxidschicht zu integrierenden Phasen kann durch Adsorption, Sedimentation, Auftragung, Abscheidung bzw. innigen mechanischen Kontakt oder

durch Einbringung in bzw. Aufbringung von Suspensionen der zu integrierenden Phasen realisiert werden. Der Transport der in die Oxidschicht zu integrierenden Phasen zur Substratoberfläche kann dabei durch Anwendung elektromagnetischer Felder durchgeführt bzw. unterstützt werden.

Parallel dazu oder anschließend wird in einem elektrochemischen Verfahrensschritt der die Substratoberfläche darstellende Werkstoff in einer Elektrolytlösung anodisch polarisiert.

Dieser Verfahrensschritt führt bei aus Ventilmetallen oder deren Legierungen bestehenden metallischen Werkstoffen zu einem Oxidschichtwachstum an der Phasengrenze Oxidschicht/Umgebung über Lösungs-Fällungs-Reaktionen, in dessen Folge die an der bzw. in unmittelbarer Nähe dieser Phasengrenze vorliegenden Phasen vollständig oder partiell in die neugebildete Oxidschicht integriert werden.

Die vorgenannten Verfahrensschritte werden für den Fall des Einbaus physiologischer, organischer Komponenten bei oder nahe Raumtemperatur durchgeführt, so daß sowohl Struktur als auch Funktion dieser Komponenten erhalten bleiben.

Die anodische Polarisierung kann galvanostatisch, potentiostatisch oder potentiodynamisch bis zum Erreichen eines vorbestimmten Formierungspotentials geführt werden. Kriterium für die Auswahl der Bedingungen bei der anodischen Polarisierung ist, daß im Zuge der Bildung der *dünnen* mehrphasigen Oxidschichten Struktur und Funktion der einzuschließenden Komponenten optimal erhalten bleiben.

Das Formierungspotential liegt zwischen 2 und 200 V_{SCE}.

Der Vorteil der erfindungsgemäß erzeugten Schichten besteht darin, daß durch den festen Einbau der organischen und/oder organischen Komponente in die Oxidschicht des Metallwerkstoffes eine verbesserte Kraftübertragung und eine dauerhafte Verbesserung der Biokompatibilität erreicht werden.

Anhand nachfolgender Ausführungsbeispiele wird die Erfindung näher erläutert:

Ausführungsbeispiel 1

Aus säurelöslichem gefriergetrockneten Kalbshautkollagen wird eine Kollagenlösung hergestellt. Dazu wird das Kollagen vom Typ I in 0,01 M Essigsäure gelöst und anschließend auf eine Konzentration von 0,36 mg/ml bei 4 °C und pH = 3,5 eingestellt. Die Rekonstitution der Kollagenmoleküle erfolgt in zwei Prozeßschritten; der pH-Wert-

Einstellung auf 7,4 in doppelt konzentriertem Phosphatpuffer und der Temperaturerhöhung auf 34 °C. Nach 3 Stunden besteht die Lösung aus nativ rekonstituierten Kollagen I-Fibrillen.

Eine zylindrische Probe aus Ti6Al4V mit einem Durchmesser von 9 mm, einer Dicke von 6 mm wird geschliffen (25 - 7 µm) und oxidpoliert. Anschließend wird die Probe in Alkohol gereinigt und mit deionisiertem Wasser gespült. Die so vorbehandelte Probe wird in die Kollagenlösung vertikal eingebracht, so daß die polierte Probenoberfläche vollständig bedeckt ist. Auf der Probenoberfläche wird dann natives Kollagen I adsorbiert. Die Adsorptionsdauer beträgt 20 Minuten.

Nach Adsorption wird die Metallprobe aus der Kollagenlösung herausgenommen, mit destilliertem Wasser gespült und als Substratelektrode in eine Drei-Elektroden-Anordnung aus einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode und einem Platinblech als Gegenelektrode in einer thermostatierten Elektrolysezelle eingebracht. Als Elektrolytlösung dient eine schwach basische Phosphatlösung. Die elektrochemische Reaktion wird bei 34°C in einer Doppelmantelzelle durchgeführt. Die Substratelektrode wird in dieser Anordnung mit einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von 2 V/sec potentiodynamisch bis zu einem Formierungspotential von 100 V anodisch polarisiert. Die Probe wird aus dem Elektrolysebad herausgenommen, mit deionisiertem Wasser gespült und luftgetrocknet.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen native Kollagen I-Fibrillen, die z.T. vollständig, z.T. partiell in die während der anodischen Polarisation gebildete Oxidschicht eingebaut wurden. Eine Querschnittspräparation der Titanoxidschicht weist eine Oxidschichtdicke von ca. 250 nm auf und zeigt die Abdrücke der eingebauten Fibrillen, deren Durchmesser denen der adsorbierten Fibrillen entsprechen.

Ausführungsbeispiel 2

Aus säurelöslichem gefriergetrockneten Kalbshautkollagen wird eine Kollagenlösung hergestellt. Dazu wird das Kollagen vom Typ I in 0,01 M Essigsäure gelöst und anschließend auf eine Konzentration von 1 mg/ml bei 4 °C und pH = 3,5 eingestellt. Die Rekonstitution der Kollagenmoleküle erfolgt in zwei Prozeßschritten; der pH-Wert-Einstellung auf 7,4 in doppelt konzentriertem Phosphatpuffer und der Temperaturerhöhung auf 34 °C. Nach 3 Stunden besteht die Lösung aus nativ rekonstituierten Kollagen I-Fibrillen.

Eine zylindrische Probe aus Aluminium mit einem Durchmesser von 9 mm, einer Dicke von 6 mm wird geschliffen (25 - 7 μm) und oxidpoliert. Anschließend wird die Probe in Alkohol gereinigt und mit deionisiertem Wasser gespült. Auf die so vorbehandelte Probe wird Kollagenlösung aufgetropft, so daß die polierte Probenoberfläche vollständig bedeckt ist. Auf der Probenoberfläche wird dann natives Kollagen I adsorbiert. Die Adsorptionsdauer beträgt 40 Minuten.

Nach Adsorption wird die Kollagenlösung abgespült, mit destilliertem Wasser gespült und die Aluminiumprobe als Substratelektrode in eine Drei-Elektroden-Anordnung aus einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode und einem Platinblech als Gegenelektrode in einer thermostatierten Elektrolysezelle eingebracht. Als Elektrolyt-lösung dient doppelt konzentrierter Phosphat-Puffer pH = 7,4. Die elektrochemische Reaktion wird bei 34°C in einer Doppelmantelzelle durchgeführt. Die Substratelektrode wird in dieser Anordnung mit einer Stromdichte von 3 mA/cm^2 bis zu einem Formierungspotential von 40 V anodisch polarisiert. Unmittelbar folgend wird dieses Potential für 100 s potentiostatisch fixiert. Nach Abschalten der Polarisation wird die Probe aus dem Elektrolysebad herausgenommen, mit deionisiertem Wasser gespült und luftgetrocknet.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen native Kollagen I-Fibrillen, die an den Stellen, an denen sie auf der Luftoxidschicht des Aluminiums auflagen, partiell in die während der anodischen Polarisation gebildete Oxidschicht eingebaut sind.

Ausführungsbeispiel 3

Eine zylindrische Probe aus der Legierung Ti-6Al-4V mit einem Durchmesser von 9 mm, einer Dicke von 6 mm wird geschliffen (25 - 7 μm) und oxidpoliert. Anschließend wird die Probe in Alkohol gereinigt und mit deionisiertem Wasser gespült. In einer Vakuumapparatur wird die Oberfläche der Probe mit C_{60} -Molekülen bedampft.

Nachfolgend wird die Probe als Substratelektrode in eine Drei-Elektroden-Anordnung aus einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode und einem Platinblech als Gegenelektrode in einer thermostatierten Elektrolysezelle eingebracht. Als Elektrolyt-lösung dient doppelt konzentrierter Phosphat-Puffer pH = 7,4. Die elektrochemische Reaktion wird bei 34°C in einer Doppelmantelzelle durchgeführt. Die Substratelektrode wird in dieser Anordnung mit einer Stromdichte von 0,5 mA/cm^2 für 500 s anodisch polarisiert. Dabei werden Formierungspotentiale bis etwa 8 V gemessen. Nach Ab-

schalten der Polarisierung wird die Probe aus dem Elektrolysebad herausgenommen, mit deionisiertem Wasser gespült und luftgetrocknet.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen eine typische Titanoxid-Oberfläche. FT-IR-Untersuchungen im Reflexionsmode weisen in dieser Oberfläche das Vorhandensein von C₆₀-Molekülen nach.

Patentansprüche

1. Metallischer Gegenstand mit einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidschicht aus einer metallischen Oxidphase und mindestens einer weiteren organischen und/oder anorganischen Komponente und daß der metallische Gegenstand aus einem Ventilmetal oder dessen Legierung einschließlich intermetallischer Phasen besteht.
2. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der metallische Gegenstand aus Aluminium, Titan, Tantal, Zirkonium, Niob oder deren Legierungen einschließlich intermetallischer Phasen besteht.
3. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Komponente insbesondere aus Polymermaterialien und/oder Biomolekülen und/oder Oligomeren besteht.
4. Gegenstand nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Komponente vorzugsweise aus Kollagen, S-Layer, Polycarbonat oder Fullerenen besteht.
5. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Komponente vorzugsweise aus anorganischen Faserstrukturen oder Calciumphosphatphasen besteht.
6. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Komponente allein oder in Verbindung mit der organischen Komponente bzw. als Verbund mit der organischen Komponente in die Oxidschicht integriert ist.
7. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische und/oder anorganische Komponente vollständig in die Oxidschicht integriert ist.
8. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische und/oder anorganische Komponente in die Oxidschicht integriert ist und über diese hinausreicht.

9. Verfahren zur Herstellung einer dünnen mehrphasigen Oxidschicht auf metallischen Substratwerkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß der metallische Substratwerkstoff so in Kontakt mit einer in die Oxidschicht zu integrierenden organischen oder anorganischen Phase gebracht wird, daß diese an bzw. in unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche vorliegt und daß der so behandelte Substratwerkstoff anschließend anodisch in einer Elektrolytlösung polarisiert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Kontakt zwischen Oxidschicht und zu integrierenden Phasen durch Adsorption, Sedimentation, Auftragung, Abscheidung bzw. innigen mechanischen Kontakt oder durch Einbringung in bzw. Aufbringung von Suspensionen der zu integrierenden Phasen realisiert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Transport der in die Oxidschicht zu integrierenden Phasen zur Substratoberfläche durch Anwendung elektromagnetischer Felder durchgeführt bzw. unterstützt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Polarisierung bis zu einem Formierungspotential zwischen 2 und 200 V_{SCE} erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 9 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Polarisation bis zum Formierungspotential galvanostatisch, potentiostatisch oder potentiodynamisch ausgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 97/02465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C25D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C25D A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 232 791 A (KARL MARX STADT TECH HOCHSCHUL) 19 August 1987 cited in the application see the whole document -----	1,2,5,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 1998

Date of mailing of the international search report

24/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Leeuwen, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/02465

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0232791 A	19-08-87	JP 2578419 B	05-02-97
		JP 62204760 A	09-09-87
		US 4846837 A	11-07-89
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International .ktenzeichen

PCT/DE 97/02465

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C25D11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C25D A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 232 791 A (KARL MARX STADT TECH HOCHSCHUL) 19. August 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1, 2, 5, 7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

² Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/03/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Leeuwen, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/DE 97/02465

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0232791 A	19-08-87	JP 2578419 B	05-02-97
		JP 62204760 A	09-09-87
		US 4846837 A	11-07-89
<hr/>			



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

< Desc/Cls PAGE NUMBER 1>

Metallic subject-matter with one < RTI ID=0.0> dünnen< /RTI> multiphase oxide layer as well as en drive the invention to its production < RTI ID=0.0> betrifft< /RTI> a metallic subject-matter with one < RTI ID=0.0> dünnen< /RTI> multiphase oxide layer and a method to its production. < RTI ID=0.0> Gegenstände< /RTI> with one derarti towards oxide layer point beside favourable < RTI ID=0.0> chemischen< /RTI> and physical own sheep ten an high < RTI ID=0.0> Biokompatibilität< /RTI> up and are < due to their properties; RTI ID=0.0> vielfältig< /RTI> more insertable.

So far known multiphase oxide layers on metallic materials become generated with methods, which use or < interdiffusion processes with high temperatures; RTI ID=0.0> über< /RTI> Application procedure with alternate Schichtfolge (flame spraying, PVD procedure) < RTI ID=0.0> Mehrphasigkeit< /RTI> search to reach. Also from the Sol gel technology are < RTI ID=0.0> über< /RTI> Treatments with high temp era doors respective layers producible.

All these methods is in particular < common that they become at least partial with process serving gungen performed; RTI ID=0.0> aufgrund< /RTI> high temperatures for in build organic phases make impossible as well as with inorganic phases over like gend the incorporation anhydrous high temperature modifications lead.

A method to the generation of if necessary modified oxide ceramics layers on < RTI ID=0.0> sperrschichtbildenden< /RTI> Metallic one (valve metals; Ti, aluminium, Zr etc.) becomes 0545230 presented in EP. These oxide ceramics layers become by a plasma-chemical anodic oxidation in a chloride-free electrolyte bath with a pH value from 2 to 8 reaction with temperatures von-30 to +15 C performed. With this method it comes to no alloy formation between the metallic oxide phase and other inorganic phases. Due to the present plasma-chemical conditions local at the location of the oxide formation eventual present organic substances are < RTI ID=0.0> vollständig< /RTI> destroyed.

From DE-OS 36 27 249 is a method known, with whose assistance conversion ski CH ten on titanium surfaces generated become, which fertilize of high molecular organic verb in and consist surfactants. These layers are < by a very good; RTI ID=0.0> Haftfestigkeit< /RTI> characterized, are not < however; RTI ID=0.0> über< /RTI> an alloy formation of metal oxide and an other phase realized. The coating made in addition with temperatures of < RTI ID=0.0> 40-80 C, < /RTI> whereby the use of proteins excluded becomes.

From EP 0232791 and EP 0237053 are methods known, becomes applied with which by anodic oxidation bottom spark discharge in aqueous electrolytes, a resorbable calcium phosphate ceramic(s) on titania, contained in oxides. With it the generated

< Desc/Cls PAGE NUMBER 2>

Layers consist however not of hydroxyapatites or Flourapatit, but of oxides and strong resobierbaren Caliumphosphaten. With the complete resorption of the Calci go thereby also the bioactive character of the implant lost umphosphatphasen.

▲ top The oxide coating formation bottom spark discharge made, eventual pre located organic substances is < there also here; RTI ID=0.0> vollständig< /RTI> < RTI ID=0.0> zerstört.< /RTI>

In APPROX. 2.073.781 aluminium a method becomes presented, with by anodic oxidation of the used metals (titania) and/or. Alloys (Ti-and CO base alloys) an oxide layer formed and through to it subsequent katodischer polarization calcium phosphate phases with different crystal modification on the anodic formed oxide layer deposited become. In this way generated ski CH ten are with biological active substances, like for the example collagens, BMP (bone morphogenetic protein) or antibiotics treated become. With this method reading sen itself the organic phases into the electrochemical formed surface does not laminate inserts.

A method describes the WHERE 92/13984 to the deposition bioactive layers on < RTI ID=0.0> leitfähigen< /RTI> Substrates. In an electrolysis cell an inert anode and an electrical are contained lytlösung, from an aqueous solution of < RTI ID=0.0> Ionen< /RTI> the ceramic exists and a pH value of less than 8 exhibits. The activated < RTI ID=0.0> leitfähige< /RTI> Substrate is < into the electrolyte solution immersed and the potential between anode and; RTI ID=0.0> leitfähigem< /RTI> Substrate so adjusted that by one < RTI ID=0.0> PH-value-Erhöhung< /RTI> at the interface between electrolyte solution and < RTI ID=0.0> leitfähigem< /RTI> Substrate a ceramic layer on < RTI ID=0.0> leitfähigen< /RTI> Substrate deposited becomes. Adverse one at the solution is that the layer separation only on the surface of the substrate made, so that to no loadable verb in < the dung to this; RTI ID=0.0> entstehen< /RTI> and the layer can to the other biological < RTI ID=0.0> vollständig< /RTI> RH is sorbable.

The object of the invention exists in the provision more metallic < RTI ID=0.0> Gegenstände< /RTI> with en of besserter surface coating by generation < RTI ID=0.0> dünner< /RTI> multiphase oxide ski CH ten bottom process conditions, which sen the incorporation of organic and/or inorganic Pha < RTI ID=0.0> ermöglichen.< /RTI>

< RTI ID=0.0> Erfindungsgemäss< /RTI> the object is < by a metallic subject-matter with one; RTI ID=0.0>

dünnen < RTI ID=0.0 > multiphase oxide layer < RTI ID=0.0 > dissolved, < RTI ID=0.0 > whereby the oxide layer from a metallic oxide phase and at least an other organic and/or inorganic Komponente exists. The metallic subject-matter consists of a valve metal such as z. B.

< Desc/Cims PAGE NUMBER 3 >

Aluminium, titanium, tantalum, zirconium, niobium or its alloy including in < RTI ID=0.0 > termetallischer < RTI ID=0.0 > Phases. On such metals and/or. Alloys formed oxide laminate exhibit at least with anodic polarization ionic conduction and permit thereby < RTI ID=0.0 > über < RTI ID=0.0 > anodic polarization a variation of the oxide coating-thick in < RTI ID=0.0 > weiten < RTI ID=0.0 > Grenzen.

< RTI ID=0.0 > Aufteilung < RTI ID=0.0 > oxide coating growth on the phase boundaries metallic substrate material/oxide as well as < RTI ID=0.0 > Oxide/Umgebung < RTI ID=0.0 > thereby the electrical can become chemical conditions controlled by the choice. In this way two-ski CH can tige oxide layers, whose outside layer portion can contain inorganic and/or organische phases be produced, whereby < RTI ID=0.0 > über < RTI ID=0.0 > the choice of the electrochemical parameters Potential, stream and < RTI ID=0.0 > Potentialänderungsgeschwindigkeit < RTI ID=0.0 > both the total thickness of the oxide layer and the division of the total thickness on the two < RTI ID=0.0 > Schichtbestandteile < RTI ID=0.0 > controlled will can. Thus it is < RTI ID=0.0 > possible, < RTI ID=0.0 > depending upon the particle size into the oxide layer to integrating phases the this either < RTI ID=0.0 > vollständig < RTI ID=0.0 > to integrate and/or. to adjust a defined degree of integration.

The organic component consists of preferably out < RTI ID=0.0 > Polymermaterialien < RTI ID=0.0 > like z. B.

Collagen, S-Layer, polycarbonate and Fullerenen and/or from biomolecules and/or from oligomers.

The inorganic component becomes preferably formed of inorganic fibrous structures or calcium phosphate phases. It can alone or in compound with or the organischen component and/or. as composite with the organic component into the oxide phase of the metal material incorporated its.

The organic and/or inorganic component are < RTI ID=0.0 > erfindungsgemäss < RTI ID=0.0 > into metallische oxide phase so incorporated that the multiphase oxide layer of an alloy comes directly. The organic component can < RTI ID=0.0 > über < RTI ID=0.0 > the multiphase oxide layer hinausreichen.

< RTI ID=0.0 > Erfindungsgemäss < RTI ID=0.0 > one is < RTI ID=0.0 > dünne < RTI ID=0.0 > multiphase oxide layer on a metallic substrate material so generated that first that becomes metallic substrate material in such a way in contact with into the oxide layer integrating organic and/or anorganischen phases the brought that these on and/or. in < RTI ID=0.0 > unmittelbarer < RTI ID=0.0 > Nähe < RTI ID=0.0 > the Substrato < RTI ID=0.0 > Oberfläche < RTI ID=0.0 > are present.

The contact with into the oxide layer to integrating phases can by Adsorption, sedimentation, application, deposition and/or. intimate mechanical contact or

< Desc/Cims PAGE NUMBER 4 >

by introduction in and/or. Application of suspensions of the phases realized which can be integrated become. The transport into the oxide layer to integrierenden phases to < RTI ID=0.0 > Substratoberfläche < RTI ID=0.0 > can thereby by application of electromagnetic fields durchgeleitet and/or. < RTI ID=0.0 > unterstützt < RTI ID=0.0 > become.

Parallel one in addition or subsequent is < in one; RTI ID=0.0 > elektrochemischen < RTI ID=0.0 > Process step that < RTI ID=0.0 > Substratoberfläche < RTI ID=0.0 > illustrative material in an electrolyte solution anodic potential.

This process step leads with from valve-metallic or their alloys existence the metallic materials to an oxide coating growth at the phase boundary oxide layer/environment < RTI ID=0.0 > über < RTI ID=0.0 > Solution precipitation reactions, in its sequence at that and/or. in immediate < RTI ID=0.0 > Nähe < RTI ID=0.0 > this phase boundary present phases < RTI ID=0.0 > vollständig < RTI ID=0.0 > or partial into the newly formed oxide layer integrated becomes.

The aforementioned process steps are < RTI ID=0.0 > für < RTI ID=0.0 > the case of the installation more physiological, organic components or close room temperature performed, so that both structure and function of these components obtained remain.

The anodic polarization can galvanostatisch, potentiostatisch or potentiodynamisch mixes up to reaching a pre-determined < RTI ID=0.0 > Formierungspotentials < RTI ID=0.0 > geführt < RTI ID=0.0 > become.

Criterion < RTI ID=0.0 > für < RTI ID=0.0 > the selection of the conditions with the anodic polarization is that in drafts of the formation < RTI ID=0.0 > JMMSSn < RTI ID=0.0 > multiphase oxide layers structure and function < RTI ID=0.0 > einzuschliessenden < RTI ID=0.0 > Components optimum obtained remain.

< RTI ID=0.0 > Formierungspotential < RTI ID=0.0 > lies between 2 and 200 < RTI ID=0.0 > VSCE < RTI ID=0.0 > The advantage < RTI ID=0.0 > erfindungsgemäss < RTI ID=0.0 > it consists generated layers of the fact that by the fe sten incorporation the organic and/or organic component < in the oxide layer of the metal material an improved power transmission and a durable improvement; RTI ID=0.0 > Biokompatibilität < RTI ID=0.0 > achieved become.

On the basis more subsequent < RTI ID=0.0 > Ausführungsbeispiele < RTI ID=0.0 > the invention is < RTI ID=0.0 > näher < RTI ID=0.0 > explained: < RTI ID=0.0 > Ausführungsbeispiel 1 < RTI ID=0.0 > From acidic-soluble freeze dried Kalbshautkollagen a Kollagenlösung becomes prepared. In addition the collagen is < by the type I in 0,01 M acetic acid; RTI ID=0.0 > gelöst < RTI ID=0.0 > and on closing on a concentration of 0,36 mg/ml with 4 C and pH = 3.5 adjusted.

The reconstitution of the Kollagenmoleküle made in two process steps; the pH value

< Desc/Cims PAGE NUMBER 5 >

Adjustment on 7,4 in double < RTI ID=0.0 > konzentriertem < RTI ID=0.0 > Phosphate buffer and the Temperaturerhöhung on < RTI ID=0.0 > 34 C. < RTI ID=0.0 > After 3 hours the solution consists of native reconstituted collagen I-fibrils.

A cylindrical sample out < RTI ID=0.0 > Ti6Al4V < RTI ID=0.0 > with a diameter of 9 mm, a thickness of 6 mm becomes polished

(25-7 < RTI ID=0.0> over) < /RTI> and oxide-polished. Subsequent one is < the sample in alcohol cleaned and with deionized water; RTI ID=0.0> gespült.< /RTI> The so pre treated sample becomes vertical introduced into the Kollagenlösung, so that the polished specimen surface < RTI ID=0.0> vollständig< /RTI> covered is. On the specimen surface native collagen I is then biert adsor. The adsorption duration < RTI ID=0.0> beträgt< /RTI> 20 minutes.

After adsorption the metal sample is taken out of the Kollagenlösung, < with distilled water; RTI ID=0.0> gespült< /RTI> and as substrate electrode into one < RTI ID=0.0> three electrode< /RTI> Arrangement from one < RTI ID=0.0> gesättigten< /RTI> Calomel electrode as reference electrode and a Pla tinblech as counter electrode in a thermostatierten electrolysis cell introduced. As electrolyte solution a weak basic serves < RTI ID=0.0> Phosphatlösung.< /RTI> The electrochemical reaction is < with; RTI ID=0.0> 34 C< /RTI> in a double coat cell < RTI ID=0.0> durchgeführt.< /RTI> The substrate electrode is < in this arrangement with a potential rate of change by 2 V/sec potentiodynamisch up to one; RTI ID=0.0> Formierungspotential< /RTI> of 100 V anodic polarized.

The sample is taken out of the electrolysis bath, < with deionized water; RTI ID=0.0> gespült< /RTI> and air-dried.

Electron microscopic examinations show native collagen I-fibrils, the z. T. < RTI ID=0.0> complete, < /RTI> z. T. partial into the oxide layer incorporated formed during the anodic polarization became. A cross section preparation of the titanium oxide layer points a oxide coating-thick from approx. 250 Nm up and shows the impressions of the incorporated fibrils, whose diameter corresponds to those of the adsorbed fibrils.

Ausführungsbeispiel 2 from acidic-soluble freeze dried Kalbshautkollagen becomes a Kollagenlösung prepared. In addition the collagen is < by the type I in 0,01 M acetic acid; RTI ID=0.0> gelöst< /RTI> and on closing on a concentration of 1 mg/ml with 4 C and pH = 3.5 adjusted. The reconstitution of the Kollagenmoleküle made in two process steps; the pH value adjustment on 7,4 in double concentrated phosphate buffers and the Temperaturerhöhung on < RTI ID=0.0> 34 C.< /RTI> After 3 hours the solution consists of native reconstituted collagen I-fibrils.

< Desc/Clms PAGE NUMBER 6>

A cylindrical sample from aluminium with a diameter of 9 mm, a thickness of 6 mm is polished < RTI ID=0.0> (25-7< /RTI> < RTI ID=0.0> over) < /RTI> and oxide-polished. Subsequent one is < the sample in alcohol cleaned and with deionized water; RTI ID=0.0> gespült.< /RTI> On the so pre treated per Kollagenlösung becomes up-dropped, so that the polished specimen surface < RTI ID=0.0> vollständig< /RTI> covered is. On the specimen surface native collagen I is then adsorbed. The Ad sorption duration < RTI ID=0.0> beträgt< /RTI> 40 minutes.

After adsorption the Kollagenlösung is < RTI ID=0.0> rinsed, < /RTI> with distilled water < RTI ID=0.0> gespült< /RTI> and the aluminum sample as substrate electrode into a three-electrode arrangement from one < RTI ID=0.0> gesättigten< /RTI> Calomel electrode as reference electrode and a Platinblech as Ge towards electrode in a thermostatierten electrolysis cell introduced. As electrolyte < RTI ID=0.0> lösung< /RTI> double concentrated phosphate buffer serves pH = 7,4. The electrochemical reaction is < with; RTI ID=0.0> 34 C< /RTI> in a double coat cell < RTI ID=0.0> durchgeführt.< /RTI> The substrate electrode is < in this arrangement with a current density of 3; RTI ID=0.0> mA/cm²< /RTI> up to a form IE rungspotential of 40 V anodic polarized. Immediate subsequent is < this potential; RTI ID=0.0> für< /RTI> 100 s potentiostatisch fixed. After shutdown of the polarization the sample is taken out of the electrolysis bath, < with deionized water; RTI ID=0.0> gespült< /RTI> and luftge dries.

Electron microscopic examinations show native collagen I-fibril, which is partial at the sites, at which they presented on the air oxide coating of the aluminium, into the oxide layer incorporated formed during the anodic polarization.

Ausführungsbeispiel 3 a cylindrical sample from the alloy < RTI ID=0.0> Ti-6Al-4V< /RTI> with a diameter of 9 mm, a thickness of 6 mm becomes polished (25-7 < RTI ID=0.0> GM) < /RTI> and oxide-polished. Subsequent one is < the sample in alcohol cleaned and with deionized water; RTI ID=0.0> gespült.< /RTI> In a Va kuumapparatur the surface of the sample with is < RTI ID=0.0> C60-Molekülen< /RTI> vaporized.

Subsequent one is < the sample as substrate electrode into a three-electrode arrangement from one; RTI ID=0.0> gesättigten< /RTI> Calomel electrode as reference electrode and a Platinblech as counter electrode in one < RTI ID=0.0> thermostatierten< /RTI> Electrolysis cell introduced. As electrolyte solution serves double concentrated phosphate buffer pH = 7,4. The electrochemical reaction is < with; RTI ID=0.0> 34 C< /RTI> in a double coat cell < RTI ID=0.0> durchgeführt.< /RTI> The substrate electrode is < in this arrangement with a current density of 0,5; RTI ID=0.0> mA/cm² für< /RTI> 500 s anodic polarized. Are < RTI ID=0.0> Formierungspotentiale< /RTI> to approximately 8 V measured. After off

< Desc/Clms PAGE NUMBER 7>

switch the polarization the sample of the electrolysis bath one takes out, with deionized water one < RTI ID=0.0> gespült< /RTI> and air-dried.

Electron microscopic examinations show a typical < RTI ID=0.0> Titanium oxide Oberfläche.< /RTI>

FT-IR-examinations in the reflection mode point the Vorhan in this surface densein from < RTI ID=0.0> C60-Molekülen< /RTI> after.



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Claims 1. Metallic subject-matter with one < RTI ID=0.0> dünnen< /RTI> multiphase oxide layer, characterised in that the oxide layer from a metallic oxide phase and min destens an other organic and/or inorganic component and that the metallic subject-matter of a valve metal or its alloy including intermetallic phases consists.

2. Subject-matter after Anspruch 1, characterised in that of the metallic Ge from aluminium, titanium, tantalum, zirconium, niobium or their Legierung towards including intermetallic phases exists.

3. Subject-matter according to claim 1, characterised in that the organic Kom ponente in particular from polymer materials < RTI ID=0.0> und/oder< /RTI> Biomolecules and/or Oligomers exists.

4. Subject-matter according to claim 1 and 3, characterised in that the organic Component preferably from collagen, S-Layer, polycarbonate or Fullerenen exists.

< RTI ID=0.0> 5.< /RTI> Subject-matter according to claim 1, characterised in that the inorganic Component preferably from inorganic Faserstrukturen or calcium phosphate phases exists.

6. Subject-matter after one < RTI ID=0.0> Ansprüche< /RTI> < RTI ID=0.0> 1< /RTI> to 5, characterised in that the inorganic component alone or in compound with the organic Kom ponente and/or. as composite with the organic component into the oxide layer integrated is.

7. Subject-matter after one < RTI ID=0.0> Ansprüche< /RTI> < RTI ID=0.0> 1< /RTI> to 6, characterised in that the organic and/or inorganic component complete into the oxide layer integrated is.

8. Subject-matter after one < RTI ID=0.0> Ansprüche< /RTI> 1 to 6, characterised in that the organic and/or inorganic component into the oxide layer integrated is and over these extends.

< Desc/Cims PAGE NUMBER 9>

9. Method to the production of one < RTI ID=0.0> dünnen< /RTI> multiphase oxide layer on metalli substrate materials, characterised in that of the metallic schen

Substrate material in contact with an organic or inorganic phase brought which can be integrated into the oxide layer becomes in such a way that these on and/or. in un indirect < RTI ID=0.0> Nähe< /RTI> < RTI ID=0.0> Substratoberfläche< /RTI> < RTI ID=0.0> vorliegt< /RTI> and that the so treated Substrate material subsequent anodic in an electrolyte solution polarized becomes.

10. Process according to claim 9, characterised in that the contact between

Oxide layer and to integrating phases by adsorption, sedimentation,

Application, deposition and/or. intimate mechanical contact or by in bringing in and/or. Application of suspensions of the phases realized which can be integrated becomes.

▲ top

< RTI ID=0.0> 11.< /RTI> Process according to claim 9, characterised in that the transport into the oxide layer to integrating phases to < RTI ID=0.0> Substratoberfläche< /RTI> by Anwen dung of electromagnetic fields < RTI ID=0.0> durchgeführt< /RTI> and/or. < RTI ID=0.0> unterstützt< /RTI> becomes.

12. Process according to claim 9, characterised in that the anodic pole air sierung up to one < RTI ID=0.0> Formierungspotential< /RTI> between 2 and 200 VSCE made.

13. Process according to claim 9 and 12, thus gekennzeichnet that the anodic

Polarization up to the forming potential galvanostatisch, potentiostatisch or potentiodynamisch performed becomes.